12) DEMAND. NTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

31 MAY 2005

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale 22 juillet 2004 (22.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale WO 2004/060855 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷:

C07C 235/10

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/003475

(22) Date de dépôt international:

25 novembre 2003 (25.11.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

- (30) Données relatives à la priorité : 02/15115 2 décembre 2002 (02.12.2002) FF
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR]; Avenue Ramboz, Boîte postale 33, F-69192 Saint-Fons (FR)
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): BOUR-GEOIS, Damlen [FR/FR]; 63, rue de la Part Dieu, F-69003 Lyon (FR). GALLAND, Jean-Christophe [FR/FR]; 145, cours du Docteur Long, F-69003 Lyon (FR). DIDILLON, Blaise [FR/FR]; 11, impasse des Glycines, F-69340 Francheville (FR). MARION, Philippe [FR/FR]; 140, route du Buye, F-69390 Vernaison (FR).

- (74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; Centre de Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Industrielle, 58, rue des Frères Perret, F-69190 Saint-Fons (FR).
- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

- (54) Title: METHOD OF PRODUCING NITRILE COMPOUNDS FROM ETHYLENICALLY-UNSATURATED COMPOUNDS
- (54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES A PARTIR DE COMPOSES A INSATURATION ETHY-LENIQUE
- (57) Abstract: The invention relates to a method for the hydrocyanation of ethylenically-unsaturated organic compounds into compounds comprising at least one nitrile function. More specifically, the invention relates to a method for the hydrocyanation of a hydrocarbon compound comprising at least one ethylenic unsaturation by means of a reaction in a liquid medium with hydrogen cyanide in the presence of a catalyst comprising a metallic element which is selected from transition metals and an organophosphorus ligand. The invention is characterised in that the organophosphorus ligand is a monodentate organophosphorus compound. The invention is particularly suitable for the synthesis of adiponitrile from butadiene.
 - (57) Abrégé: La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés organiques à insaturation éthylénique en composés comprenant au moins une fonction nitrile. La présente invention propose un procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organophosphoré caractérisé en ce que le ligand organophosphoré est un composé organophosphoré monodentate. La présente invention est notamment utile pour la synthèse de l'adiponitrile à partir du butadiène.

SEARCH REPORT

international Application No

	INTERNATIONAL SEARCH NEI OKT	PCT/FR 03/03475		
CLASSIFI PC 7	CATION OF SUBJECT MATTER CO7C235/10			
cording to	international Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
FIELDS S	EARCHED			
inimum doc PC 7	numentation searched (classification system followed by classification symbols)			
ocumentali	on searched other than minimum documentation to the extent that such documents are in $$	ctuded in the fields searched		
tectronic da	ta base consulted during the international search (name of data base and, where practic	al, search terms used)		
	ernal, CHEM ABS Data			
. DOCUME	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	The state of the No.		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A .	EP 1 201 675 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH) 2 May 2002 (2002-05-02) page 7 -page 11; claims 1-17	1		
A .	WO 95/30680 A (DSM NV ;KAMER PAULUS CLEMENS JOZEF (NL); KRANENBURG MIRKO (NL); LE) 16 November 1995 (1995-11-16) page 2, line 28 - line 31; claims 1,14; figures 1-4	1		
	-/	*		
	- /			
	·	·		
X Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	nity members are listed in annex.		
A docum	nent defining the general state of the an which is not cited to under dered to be of particular relevance invention	published after the international filing date e and not in conflict with the application but stand the principle or theory underlying the		
'E' earlier	document but published on or after the international "X" document of particular date cannot be cor invoke an invoke an invoke an expension to expension the publication date of another "Y" document of the cannot be continued to expension the publication date of another "Y" document of the cannot be continued to expension the publication date of another "Y" document of the cannot be continued to th	articular relevance; the claimed invention isidered novel or cannot be considered to entire step when the document is taken alone articular relevance; the claimed invention is the property of the property o		

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of mailing of the international search report
26/04/2004
Authorized officer Rufet, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation Polication No PCT/F / 03475

C (Continue	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	PC1/F1 /034/5			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
A	SELENT D ET AL: "NEW PHOSPHORUS LIGANDS FOR THE RHODIUM-CATALYZED ISOMERIZATION/HYDROFORMYLATION OF INTERNAL OCTENES" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 40, no. 9, 4 May 2001 (2001-05-04), pages 1696-1698, XP001009251 ISSN: 0570-0833 the whole document	1			
A	WO 01/21580 A (DU PONT) 29 March 2001 (2001-03-29) claims 1-20	1			
E	DE 101 40 083 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH) 27 February 2003 (2003-02-27) page 8, line 50; claims 1-8,12	1			
A	FR 2 338 253 A (RHONE POULENC IND) 12 August 1977 (1977-08-12) cited in the application claim 1	1			
		·			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent document cited in search report date international Application No PC 03/03475

Patent document date Publication Patent family Publication date

					T
Patent document cited in search report	-	Publication date	<u>.</u>	Patent family member(s)	Publication date
EP 1201675	A	02-05-2002	DE	10053272 A1	08-05-2002
ri 15010/3	73	02 00 E00E	AT	258183 T	15-02-2004
•			DE	50101350 D1	26-02-2004
			EP	1201675 A1	02-05-2002
			JP	2002193987 A	10-07-2002
			US	2002193987 A 2002111487 A1	15-08-2002
			_ 		13 00 2002
WO 9530680	Α	16-11-1995	BE	1008343 A3	02-04-1996
			AU	2375395 A	29-11-1995
			CA	2189569 A1	16-11-1995
			CN	1151745 A	11-06-1997
			EP	0758338 A1	19-02-1997
			ĴΡ	9512817 T	22-12-1997
			WO	9530680 A1	16-11-1995
		,as. •	ÜS	5817848 A	06-10-1998
~					
WO 0121580	·A	29-03-2001	BR	0014567 A	18-06-2002
			CA	2384328 A1	29-03-2001
·			CN	1374942 T	16-10-2002
			EP	1214290 A1	19-06-2002
		· ·	JP	2003509487 T	11-03-2003
			WO	0121580 A1	29-03-2001
•			ÜS	2003023110 A1	30-01-2003
DE 10140083	 A.	27-02-2003	DE	10140083 A1	27-02-2003
DC 10140003	M.		WO	03016320 A1	27-02-2003
FR 2338253	Α	12-08-1977	FR	2338253 A1	12-08-1977
	•		BE	850301 A1	12-07-1977
			BR	7700171 A	06-09-1977
			CA	1082736. A1	29-07-1980
			DE	, 2700904 A1	14-07-1977
			ES	454971 A1	01-12-1978
			GB	1542824 A	28-03-1979
			ĪŤ	1083151 B	21-05-1985
			JP	1170710 C	17-10-1983
		•	JP	52116418 A	29-09-1977
			JP	57061270 B	23-12-1982
	•		NL	7700262 A ,B,	15-07-1977
		.•	SU	677650 A3	30-07-1979
		•	US	4087452 A	02-05-1978
			ŲŞ	7001736 //	GE 00 1770

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No PCT/FR_03/03475

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA CIB 7 C07C235/10

Selon la classification internationale des brevets (CiB) ou à la fols selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C07C C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

DOCUME	NTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	no. des revendications visées
atégorie *	NTS CONSIDERES COMME PER INSTANCE. Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	
	EP 1 201 675 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH) 2 mai 2002 (2002-05-02) page 7 -page 11; revendications 1-17	1
	COOR A COOM NIV - KAMER PAULUS	1
A	WO 95/30680 A (DSM NV ;KAMER PAULUS CLEMENS JOZEF (NL); KRANENBURG MIRKO (NL); LE) 16 novembre 1995 (1995-11-16) page 2, ligne 28 - ligne 31; revendications 1,14; figures 1-4	
	-/	
l		

Y Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de brevets sont molques en autorio
*A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international	"T" document utiérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie consitiuant la base de l'invention "X" document particulèrement pertinent; l'invent iton revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré soèment "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
16 avril 2004	26/04/2004 ale Fonctionnaire autorisé
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internation Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Rufet, J

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième teutille) (Jarwier 2004)

page 1 de 2

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/03475

	1		
sulte) DO	CUMENTS CONSIDERES COMME PERIODENTS	pertinents	no. des revendications visées
tégorie *	CUMENTS CONSIDERES COMME PERMANNIS Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages		-
	SELENT D ET AL: "NEW PHOSPHORUS LIGANDS		1
	FOR THE RHODIUM-CATALYZED FOR THE RHODIUM-CATALYZED TO THE RHODIUM-CATALYZED TO THE RHODIUM-CATALYZED		
	ISOMERIZATION/ ATDROFORM TEXT		
	OCTENES" INTERNATIONAL EDITION,		
	VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE,		
	VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, 02, vol. 40, no. 9, 4 mai 2001 (2001-05-04), pages 1696-1698, XP001009251		
	1 Tech. 0570-0833		
	le document en entier		
			1
4	WO 01/21580 A (DU PONT) 29 mars 2001 (2001-03-29)	, .	
	revendications 1-20		
	AC 083 A (OXFNO OLEFINCHEMIE GMBH)		1
E	DE 101 40 083 A (October 2003 (2003-02-27) 27 février 2003 (2003-02-27) 27 payendications 1-8,12		
٠	27 février 2003 (2003-02-27) page 8, ligne 50; revendications 1-8,12		,
	SD 0 339 353 A (RHONE POULENC IND)		1
A	1 10 2014 10// (19//~00 44/		
	l cità dans la demande		•
	revendication 1		
1	9		
1			
-			4
1			
	·		
1	* .		
	{		
1			
1	. , .		
1			
		•	
1			
- 1	surfates PCT/ISA/210 (suite de la douzième teuille) (Janvier 2004)		

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Revendications nos.: 1-4,6-24 toutes partiellement

Les revendications 1-4,6-24 présentes ont trait à une très grande variété de procédés. Un fondement au sens de L'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces procédés revendiqués. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité q'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux procédés ayant un ligand organophosphoré selon la formule générale (I) de la revendication 1 dans laquelle:

X3 ne représente pas une liaison covalente et L représente un radical divalent aromatique.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.



Cadre I Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas laire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)
Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:
1. Les revendications n°s se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2. X Les revendications nos 1-4,6-24 toutes partiellement se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210
3. Les revendications nos sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).
Cadre II Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)
L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:
Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le palement d'aucune taxe de cette nature.
3. Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n ^{co}
Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n •
Remarque quant à la réserve Les taxes additionnelles étalent accompagnées d'une réserve de la part du déposa
Le palement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la première feuille (1)) (Juillet 1998)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

					PCT/FR 03//5	
Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la familie de brevet(s)	Date de publication	
EP 1201675	A	02-05-2002	DE AT	10053272 A1 258183 T	08-05-2002 15-02-2004	
			DE Ep	50101350 D1 1201675 A1	26-02-2004	
			JP	2002193987 A	02-05-2002 10-07-2002	
	·		US	2002111487 A1	15-08-2002	
WO 9530680	A	16-11-1995	BE	1008343 A3	02-04-1996	
•			AU	2375395 A	29-11-1995	
			CA CN	2189569 A1 1151745 A	16-11-1995 11-06-1997	
•			EP	0758338 A1	19-02-1997	
•			JP	9512817 T	22-12-1997	
			MO	9530680 A1	16-11-1995	
			US	5817848 A	06-10-1998	
WO 0121580	Α	29-03-2001	BR	0014567 A	18-06-2002	
			CA CN	2384328 A1	29-03-2001	
			EP	1374942 T 1214290 A1	16-10-2002 19-06-2002	
•			JP	2003509487 T	11-03-2003	
			WO	0121580 A1	29-03-2001	
		·	US 	2003023110 A1	30-01-2003	
DE 10140083	A	27-02-2003	DE WO	10140083 A1 03016320 A1	27-02-2003 27-02-2003	
FR 2338253	A	12-08-1977	FR BE	2338253 A1 850301 A1	12-08-1977	
		•	BR	7700171 A	12-07-1977 06-09-1977	
			CA	1082736 A1	29-07-1980	
		·	DE	2700904 A1	14-07-1977	
,			ES GB	454971 A1 1542824 A	01-12-1978 28-03-1979	
		•	IT	1083151 B	21-05-1985	
			JP	1170710 C	17-10-1983	
			JP	52116418 A	29-09-1977	
			JP NL	57061270 B 7700262 A ,B,	23-12-1982 15-07-1977	
			SU	677650 A3	30-07-1979	
-			US	4087452 A	02-05-1978	